

Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ} 超伝導体のCuサイト置換効果

電子材料学講座 池部研究室 岡本 龍哉

< 序論 >

高温酸化物超伝導体は、非常に複雑な結晶構造を持つが、共通の特徴として、2次元的なCuO₂面を持つことが上げられる。Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ}はT相構造と呼ばれる結晶構造を持つ。Nd₂CuO₄における+3価のNdを+4価のCeで置換することにより、CuO₂面の電荷が-2価から-3価の方にずれる。この-2価からのずれに対応する負電荷（電子）はCuO₂面を伝導するキャリアとしてふるまう。

CuをドープしないNd₂CuO₄は半導体的な電気抵抗率の温度依存性をしめすが、Ceをドープするに従い、電気抵抗率は小さくなるとともに低温での発散が弱まる。x=0.14付近で突然超伝導が現われ、超伝導転移温度T_cは、Ce濃度x=0.15で最大値をとり、x=0.18付近で超伝導が消失することが報告されている。また、Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ}の熱伝導率は、20~30K付近にピークを持ち、絶対値も大きく、他のT相、T*相構造を持つ超伝導体とは著しく異なる。このことは、本研究室の以前の研究からも明らかになっている。又、この系のCuO₂面を他の元素で置換し、超伝導性と種々の物理的性質の関係が数多く調べられている。

本研究は、超伝導転移温度（T_c）の最大値をあたえるNd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ}においてCuサイトをZn, Niでそれぞれ0.5%~4%の範囲で置換した試料を作製し、電気抵抗率、熱伝導率と置換効果の関係を検討した。

< 試料作製 >

Nd₂O₃, CeO₂, CuO, ZnO, NiOの原料粉をそれぞれの組成比で、約1時間混合した。この粉末を880℃で18時間焼結し、粉碎、混合した後に、同じ焼結を再度行い、これを仮焼とした。次に仮焼した粉末を混合し、ペレット状に成形し、空气中1100℃で18時間焼結し、これを本焼とし、液体窒素中へクエンチした。次に、20cc/minのArガス中で18時間970℃で還元熱処理を行った。

< 実験及び考察 >

1. 電気抵抗率の測定

測定は、4K及び10KGM冷凍機を用い直流四端子法で行った。Fig.1, Fig.2にそれぞれ各Zn濃度、Ni濃度における電気抵抗率と温度の関係を示す。置換していない試料は、15.5KでT_cendを示した。Znで置換した系は、全ての濃度でT_consetを示すが、測定した範囲まででT_cendは見られなかった。Zn濃度の増加に伴い、電気抵抗率の絶対値が増加する報告例があったが、今回の検討では、そのような結果は得られなかった。一方、Niで置換した系はx=0.005、x=0.01ではT_consetを示したが、この系でも全ての濃度で、測定した範囲まででT_cendは見られなかったが、Zn置換の場合とは異なり、Ni置換量の増加とともに電気抵抗率の絶対値の増加が見られた。今回測定した範囲で2つの系を比較すると、Zn置換の場合のみZn添加に伴う超伝導二段転移が見られた。この事は、過去の研究でも報告されている。

2.熱伝導率の測定

測定は定常熱流法で行った。Fig.3, Fig.4にそれぞれ各Zn濃度、Ni濃度における熱伝導率と温度の関係を示す。

Znで置換した系は全て、150K付近の熱伝導率の絶対値は等しく、150Kから低温になるにつれて上昇していき、30K付近でピークが見られ、30Kから低温になるにつれて減少した。Niで置換した系も、Znの場合とほぼ同じ結果になったが、2つの系を比較すると、ZnよりNiの方がわずかではあるが、全体的に熱伝導率が低い結果になった。

<まとめ>

電気抵抗率の測定結果から、CuサイトをZn, Niで置換することによって確実に超伝導を抑制することが分かった。ZnとNiの場合を比較すると、Znで置換した場合は、全てのZn濃度において $T_{c, onset}$ を示したのに対し、Niで置換した場合は、比較的高いNi濃度において、低温での電気抵抗率の発散が見られたので、ZnよりNiでCuサイトを置換したときの方が $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_2\text{O}_{4-\delta}$ 系の超伝導性を抑制する割合が高いと考えられる。この結果はホールキャリアによる酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_7$ と対象的である。 $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_7$ に対しては、非磁性イオンのZnの方が磁性イオンのNiよりも、 T_c を下げる効果が大いとい報告されている。又、熱伝導率の結果から、置換する元素及び置換する量は、この系の熱伝導率にはほとんど影響を及ぼさないとと思われる。

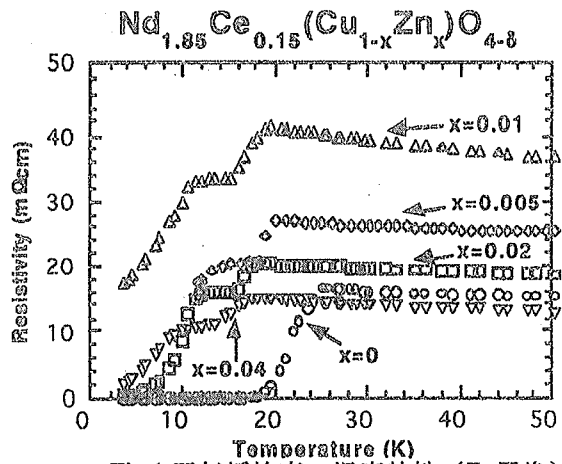


Fig.1 電気抵抗率—温度特性 (Zn置換)

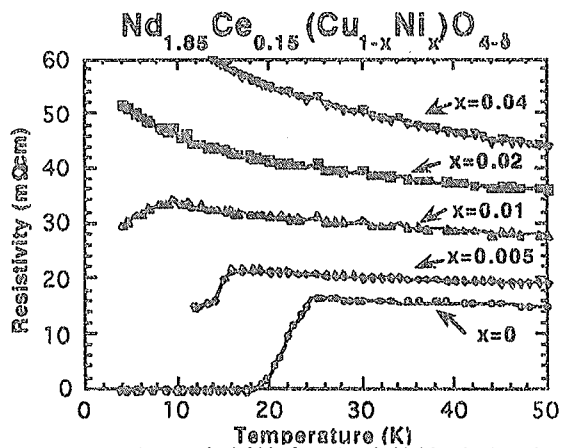


Fig.2 電気抵抗率—温度特性 (Ni置換)

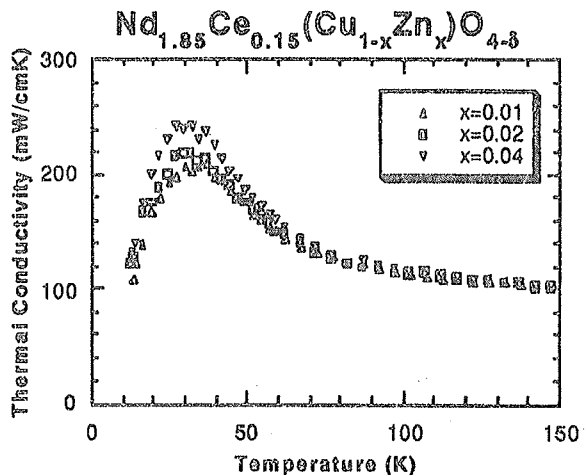


Fig.3 熱伝導率—温度特性 (Zn置換)

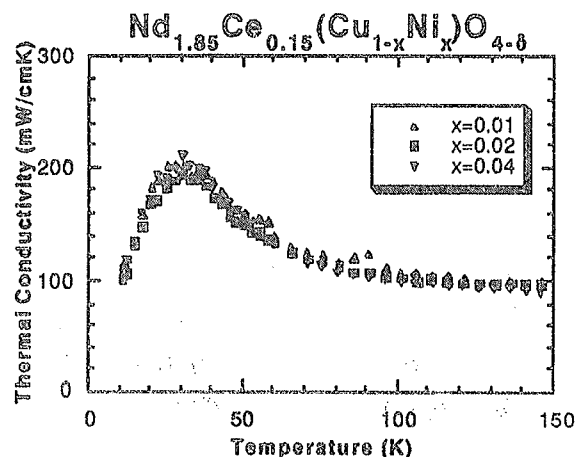


Fig.4 熱伝導率—温度特性 (Ni置換)